

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 59-193983

(43) Date of publication of application : 02.11.1984

(51) Int.Cl.

C09K 11/475
H01J 29/20

(21) Application number : 58-067832

(71) Applicant : KASEI OPTONIX CO LTD

(22) Date of filing : 19.04.1983

(72) Inventor : UCHIDA HIROSHI
HASE TAKASHI
OMATOI SUSUMU

(54) FLUORESCENT SUBSTANCE OF SILICATE OF RARE EARTH ELEMENT

(57) Abstract:

PURPOSE: A green emission fluorescent substance producing high luminance with extremely small power output, consisting of a specific fluorescent substance of a silicate of rare earth element activated with terbium.

CONSTITUTION: The desired fluorescent substance of a silicate of rare earth element activated with terbium shown by the formula (Ln is Y, Ca, Gd, or Ru; Ln' is Dy, or Pr; p, 2, r, x, and y are in the following relationship $0.50 \leq p/r \leq 1.25$, $0 \leq q/r \leq 0.20$, $0.001 \leq x \leq 0.3$, $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 1 \times 10^{-3}$). The fluorescent substance is obtained by packing a raw material mixture for the fluorescent substance into a heat-resistant container such as alumina crucible, quartz crucible, etc., calcining it in neutral or reducing atmosphere usually at 1,200W1,500°C once or twice.

$p (Ln_{1-x-y} Tb_x [Ln'_y])_2 O_3 \cdot q BaO \cdot r SiO_2$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)
 ⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭59-193983

⑬ Int. Cl.³
 C 09 K 11/475
 H 01 J 29/20

識別記号

府内整理番号
 7215-4H
 6680-5C

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月2日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 希土類珪酸塩蛍光体

⑮ 特 願 昭58-67832
 ⑯ 出 願 昭58(1983)4月19日
 ⑰ 発明者 内田博
 小田原市成田1060番地化成オブ
 トニクス株式会社小田原工場内
 ⑰ 発明者 長谷堯
 小田原市成田1060番地化成オブ

トニクス株式会社小田原工場内

⑰ 発明者 大纏進
 小田原市成田1060番地化成オブ
 トニクス株式会社小田原工場内
 ⑰ 出願人 化成オブトニクス株式会社
 東京都港区浜松町2丁目7番18
 号
 ⑰ 代理人 弁理士 山下穂平

明細書

1. 発明の名称

希土類珪酸塩蛍光体

2. 特許請求の範囲

(1) 組成式が

$$p(Ln_{1-x-y} Tb_x Ln'_y)_2O_3 \cdot q BaO \cdot r SiO_2$$

 (但し、Lnはイットリウム、ランタン、
 ガドリニウム及びルテチウムのうちの
 少なくとも1種であり、Ln'はジスプロ
 シウム及びプラセオジムのうちの少な
 くとも1種であり、p、q、r、x及びy
 は $0.50 \leq p/r \leq 1.25$ 、 $0 \leq q/r \leq 0.20$ 、
 $0.001 \leq x \leq 0.3$ 及び $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 1 \times 10^{-3}$ なる
 条件を満たすものである)

で表わされる希土類珪酸塩蛍光体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は希土類珪酸塩蛍光体、更に詳しくは高輝度の緑色発光を示すテルビウム付活希土類珪酸塩蛍光体に関するものである。

近年、陰極線管等の表示装置及び放電灯等の照

明装置の如く蛍光体の発光を利用する装置が種々広範囲に利用される様になるにつれて、用途によつてはその輝度の一層の向上が要求されている。このため、たとえば投写型テレビジョンに用いられるプラウン管においては高電流密度の電子線を用いて蛍光体を励起し、また高圧水銀蒸気放電灯においては高エネルギー密度の紫外線で蛍光体を励起しており、従つて大出力が必要である。

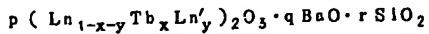
ところで、一般に蛍光体の輝度は励起エネルギーが大きくなるにつれて向上するのであるが、その特性(ガンマ特性)は蛍光体毎に異なる。従つて、上記の如き高エネルギー励起にて使用される蛍光体は特に高エネルギー励起にて良好なエネルギー変換効率を有することが要求される。特に、緑色発光蛍光体はその発光色が人間の視感度領域の主要部を占めるため、そのガンマ特性を向上せしめ高エネルギー励起にて良好な輝度を得ることには技術的に大きな意義がある。

緑色発光蛍光体としては従来種々のものが知られているが、その良好なガンマ特性の故に高エネ

ルギー励起においてはテルビウム付活珪酸イットリウム蛍光体が好んで使用される。しかしながら、この蛍光体は輝度の絶対値が未だ十分とはいえない。

本発明は、以上の如き従来技術に鑑み、良好なガンマ特性をもち且つ高エネルギー励起により十分な輝度で発光し從って極力小さな出力にて高輝度を生ぜしめ得る、改良された緑色発光蛍光体を提供すべくなされたものである。

即ち、本発明によれば、組成式



で表わされる希土類珪酸塩蛍光体が提供される。ここで、Lnはイットリウム、ランタン、ガドリニウム又はルテチウムあるいはこれらの2種以上であり、Ln'はジスプロシウム又は/及びプラセオジムである。また、 $0.50 \leq p/r \leq 1.25$ 、 $0 \leq q/r \leq 0.20$ 、 $0.001 \leq x \leq 0.3$ 且つ $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 1 \times 10^{-5}$ である。

以上の如き組成を有する本発明蛍光体は以下の如くにして製造される。

まず蛍光体原料としては

V) 酸化バリウム(BaO)および高温で容易にBaOに変わりうるバリウム化合物からなる化合物群より選ばれる化合物の少なくとも1種、
が用いられる。上記各蛍光体原料を化学量論的に
 $p(Ln_{1-x-y} Tb_x Ln'_y)_2O_3 \cdot q BaO \cdot r SiO_2$
〔但し、Lnはイットリウム、ランタン、ガドリニウム及びルテチウムのうちの少なくとも1種であり、Ln'はジスプロシウム及びプラセオジムのうちの少なくとも1種であり、p、q、r、x及びyは $0.50 \leq p/r \leq 1.25$ 、 $0 \leq q/r \leq 0.20$ 、 $0.001 \leq x \leq 0.3$ 、及び $1 \times 10^{-6} \leq y \leq 1 \times 10^{-5}$ なる条件を満たす数である〕

なる混合組成式となるように秤取し、充分に混合する。混合はポールミル、ミキサー、ミル、乳鉢等を用いて乾式で行なってもよいし、水、アルコール、弱酸水溶液等を媒体としてペースト状態として湿式で行なってもよい。

なお、蛍光体製造においては、一般に得られる蛍光体の発光輝度、粉末特性等を向上させることを目的として、蛍光体原料混合物に融剤を添加す

- i) 酸化イットリウム(Y_2O_3)、酸化ランタン(La_2O_3)、酸化ガドリニウム(Gd_2O_3)および酸化ルテチウム(Lu_2O_3)からなる第1の化合物群、並びに高温で容易に Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 又は Lu_2O_3 に変わりうるイットリウム化合物、ランタン化合物、ガドリニウム化合物およびルテチウム化合物からなる第2の化合物群からなる化合物群より選ばれる化合物の少なくとも1種、
- ii) 二酸化珪素(SiO_2)および高温で容易に SiO_2 に変わりうる珪素化合物からなる化合物群より選ばれる化合物の少なくとも1種、
- iii) 酸化テルビウム(Tb_4O_7)および高温で容易に Tb_4O_7 に変わりうるテルビウム化合物からなる化合物群より選ばれる化合物の少なくとも1種、
- iv) 酸化ジスプロシウム(Dy_2O_3)および酸化プラセオジム(Pr_6O_{11})からなる第1の化合物群、並びに高温で容易に Dy_2O_3 又は Pr_6O_{11} に変わりうるジスプロシウム化合物およびプラセオジム化合物からなる第2の化合物群からなる化合物群より選ばれる化合物の少なくとも1種、および

ることが多いが、本発明の蛍光体の製造においても、弗化アンモニウム(NH_4F)、酸性弗化アンモニウム($NH_4F \cdot HF$)、弗化カリウム(KF)、塩化リチウム(LiCl)、弗化ナトリウム(NaF)、弗化マグネシウム(MgF_2)、弗化バリウム(BaF_2)、弗化亜鉛(ZnF_2)、弗化アルミニウム(AlF_3)、塩化アンモニウム(NH_4Cl)等を融剤として蛍光体原料混合物に適量添加混合することによって発光輝度の向上を計ることができる。

次に、上記蛍光体原料混合物をアルミナルツボ、石英ルツボ等の耐熱性容器に充填して焼成を行なう。焼成は空気中、アルゴンガス雰囲気、窒素ガス雰囲気等の中性雰囲気中あるいは少量の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気、炭素雰囲気等の還元性雰囲気中で、 $1200 \sim 1500^{\circ}C$ 好ましくは $1250 \sim 1450^{\circ}C$ の温度で1回もしくは2回以上行なう。この場合、付活剤となるテルビウムの原子価を確実に3価にするために少なくとも最終回の焼成(焼成が1回である場合にはその焼成)は中性雰囲気中あるいは還元性雰囲気中で行なうのが好ましい。

焼成時間は耐熱性容器に充填される蛍光体原料混合物の量、採用される焼成温度等によって異なるが、一般に上記焼成温度範囲においては15分～5時間が適当である。焼成後、得られる焼成物を粉碎、洗浄、乾燥、篩分け等蛍光体製造において一般に採用される各操作によって処理して本発明の蛍光体を得る。

第1～3図は以上の如き本発明蛍光体の輝度特性を示すグラフである。

第1図は本発明蛍光体の組成式における p/T を変化させた場合の相対発光輝度変化の代表例を示すグラフであり、曲線Aは本発明蛍光体を、曲線Bは本発明蛍光体の組成式における γ を0とした蛍光体(比較例)を示す。これにより、ジスプロシウム又は/及びプラセオジムを添加することにより発光輝度が向上することが分る。

第2図は本発明蛍光体の組成式における γ の値を変化させた場合の相対発光輝度変化の代表例を示すグラフである。これにより、 γ の値が 1×10^{-6} 以上においては発光輝度向上の効果が顕著である

ことが分る。但し、本発明蛍光体の組成式において γ の値が 1×10^{-3} より大きいとジスプロシウム又はプラセオジムに固有の発光スペクトルが現われ発光色が悪くなるので、本発明においては γ の値の上限は 1×10^{-3} であり、この値以下では発光色は変化しない。

第3図は加速電圧が25kVのときの本発明蛍光体のガンマ特性を示すグラフであり、曲線Aは本発明蛍光体を、曲線Bは本発明蛍光体の組成式における γ を0とした蛍光体(比較例)を示す。これにより、本発明蛍光体は高電流密度励起の場合に十分高い発光輝度を有することが分る。

尚、本発明蛍光体におけるジスプロシウム又は/及びプラセオジムはテルビウムの発光を増感せしめるためのものであり微量でよい。

また、BaOを含有する本発明蛍光体は、BaOが発光を助ける効果があるため、より好ましい発光特性を有する。

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例1

酸化イットリウム (Y_2O_3)	203.3g
酸化テルビウム (Tb_4O_7)	37.4g
二酸化珪素 (SiO_2)	60.1g
酸化ジスプロシウム (Dy_2O_3)	0.04g
硝酸バリウム $[Ba(NO_3)_2]$	52.3g

上記蛍光体原料を均質になる様充分混合し、得られた混合物をアルミナルツボに充填し、蓋をした後1450℃の温度で4時間焼成した。焼成後、得られた焼成物をほぐし、水で洗浄し、乾燥した後篩にかけた。このようにして本発明の($Y_{0.8999} Tb_{0.1} Dy_{0.0001} \right)_{2}O_3 \cdot SiO_2 \cdot 0.2 BaO$ 蛍光体を得た。この蛍光体の発光色は電子線励起下において、 Dy_2O_3 を含まない事以外は全く同様に造られた従来の蛍光体の発光色と同一の黄緑色発光($x=0.336, y=0.587$)を示し、且つ該従来の蛍光体よりも輝度が9%高かった。

実施例2

酸化イットリウム (Y_2O_3)	203.3g
酸化テルビウム (Tb_4O_7)	37.4g

二酸化珪素 (SiO_2)	60.1g
酸化プラセオジム (Pr_6O_{11})	0.03g
塩化アンモニウム (NH_4Cl)	13.9g

上記蛍光体原料および融剤を用いること以外は実施例1と同様にして本発明の($Y_{0.8999} Tb_{0.1} Pr_{0.0001} \right)_{2}O_3 \cdot SiO_2$ 蛍光体を得た。この蛍光体の発光色は電子線励起下において、 Pr_6O_{11} を含まない事以外は全く同様に造られた従来の蛍光体の発光色と同一の黄緑色発光($x=0.336, y=0.587$)を示し、且つ該従来の蛍光体よりも輝度が9%高かった。

実施例3

酸化イットリウム (Y_2O_3)	207.9g
酸化テルビウム (Tb_4O_7)	29.9g
二酸化珪素 (SiO_2)	60.1g
酸化ジスプロシウム (Dy_2O_3)	0.04g
硫酸バリウム ($BaSO_4$)	11.7g

上記蛍光体原料を用いること以外は実施例1と同様にして本発明の($Y_{0.9199} Tb_{0.08} Dy_{0.0001} \right)_{2}O_3 \cdot SiO_2 \cdot 0.5 BaO$ 蛍光体を得た。この蛍光体の発光色は電子線励起下において、 Dy_2O_3 を含まない事以外は

全く同様に造られた従来の蛍光体の発光色と同一の黄緑色発光 ($x=0.336, y=0.587$) を示し、且つ該従来の蛍光体よりも輝度が 10 % 高かった。

実施例 4

酸化イットリウム (Y_2O_3)	20.3 g
酸化テルビウム (Tb_4O_7)	37.4 g
二酸化珪素 (SiO_2)	60.1 g
塩化ジスプロシウム ($DyCl_3 \cdot 6H_2O$)	0.08 g
硝酸バリウム ($Ba(NO_3)_2$)	26.2 g

上記蛍光体原料を用いること以外は実施例 1 と同様にして本発明の ($Y_{0.8998} Tb_{0.1} Dy_{0.0001}$) $_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 0.1 BaO$ 蛍光体を得た。この蛍光体の発光色は電子線励起下において、 $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ を含まない事以外は全く同様に造られた従来の蛍光体の発光色と同一の黄緑色発光 ($x=0.335, y=0.587$) を示し、且つ該従来の蛍光体よりも輝度が 6 % 高かった。

実施例 5

酸化イットリウム (Y_2O_3)	20.3 g
酸化テルビウム (Tb_4O_7)	37.4 g
二酸化珪素 (SiO_2)	60.1 g

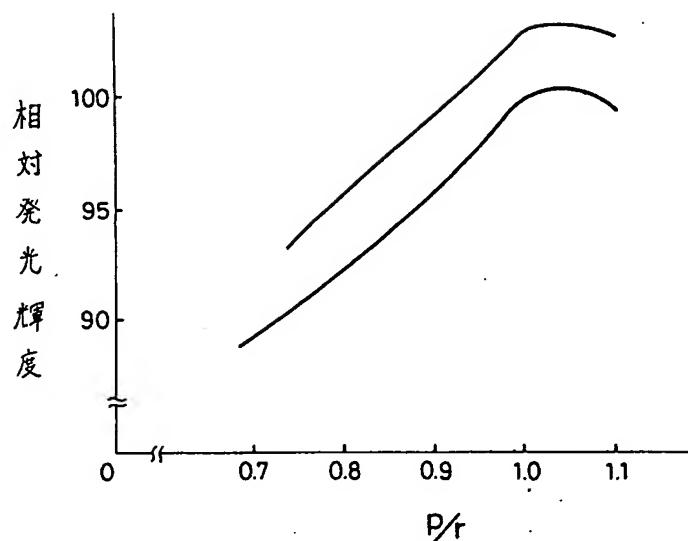
酸化プラセオジム (Pr_6O_{11})	0.03 g
酸化ジスプロシウム (Dy_2O_3)	0.04 g
塩化アンモニウム (NH_4Cl)	1.38 g

上記蛍光体原料および助剤を用いること以外は実施例 1 と同様にして本発明の ($Y_{0.8998} Tb_{0.1} Dy_{0.0001}$) $_2O_3 \cdot SiO_2$ 蛍光体を得た。この蛍光体の発光色は電子線励起下において、 Pr_6O_{11} と Dy_2O_3 を含まない事以外は全く同様に造られた従来の蛍光体の発光色と同一の黄緑色発光 ($x=0.336, y=0.588$) を示し、且つ該従来の蛍光体よりも輝度が 10 % 高かった。

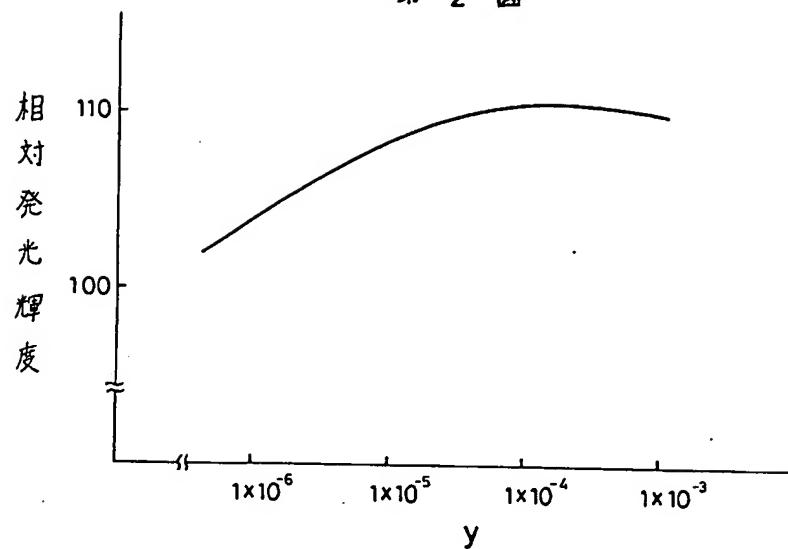
4. 図面の簡単な説明

第 1 図～第 3 図は本発明蛍光体の輝度特性を示すグラフである。

第 1 図



第 2 図



第 3 図

